

**THIS PAGE IS INSERTED BY OIPE SCANNING
AND IS NOT PART OF THE OFFICIAL RECORD**

Best Available Images

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

BLACK BORDERS

TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT

BLURRY OR ILLEGIBLE TEXT

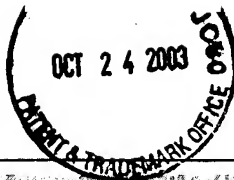
SKEWED/SLANTED IMAGES

COLORED PHOTOS HAVE BEEN RENDERED INTO BLACK AND WHITE

VERY DARK BLACK AND WHITE PHOTOS

UNDECIPHERABLE GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE THE BEST AVAILABLE
COPY. AS RESCANNING *WILL NOT*
CORRECT IMAGES, PLEASE DO NOT
REPORT THE IMAGES TO THE
PROBLEM IMAGE BOX.**



Process for drying cars and agent therefor.

Patent Number: EP0173376, B1
Publication date: 1986-03-05
Inventor(s): MEISTER JURGEN DR; MENZEL HORST DR; PRESSLER MANFRED
Applicant(s): RUETGERSWERKE AG (DE)
Requested Patent: DE3427726
Application Number: EP19850201232 19850724
Priority Number(s): DE19843427726 19840727
IPC Classification: C11D3/20; C11D1/62
EC Classification: C11D1/62, C11D3/20
Equivalents:
Cited Documents: DE2540873; DE2806980; DE3032220

Abstract

1. Claims (for the contracting States BE, DE, FR, NL, SE) A process for an improved drying of motor cars after the washing procedure in car washing stations characterized in that to the water for the last rinsing procedure water-repellent agents are added which are free of hydrocarbons and which contain acetals of the general formula see diagramm : EP0173376,P6,F1 in which R1 means an alkyl- or alkenyl radical with 3 to 10 carbon atoms and R2 and R3 are identic or different alkyl radicals with 3 to 10 carbon atoms, subject to the condition that the sum of carbon atoms is 18 to 24. 1. Claims (for the contracting State AT) A process for an improved drying of motor cars after the washing procedure in car washing stations characterized in that to the water for the last rinsing procedure water-repellent agents are added which are free of hydrocarbons and which contain acetals of the general formula see diagramm : EP0173376,P6,F2 in which R1 means an alkyl- or alkenyl radical with 3 to 10 carbon atoms and R2 and R3 are identic or different alkyl radicals with 3 to 10 carbon atoms, subject to the condition that the sum of carbon atoms is 18 to 24.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl ungsschrift
⑪ DE 3427726 A1

⑥ Int. Cl. 4:
C09K 3/18
C11D 3/00

⑳ Akt nzeichen: P 34 27 726.9
㉑ Anmeldetag: 27. 7. 84
㉒ Offenlegungstag: 6. 2. 86

DE 3427726 A1

㉓ Anmelder:

Rütgerswerke AG, 6000 Frankfurt, DE

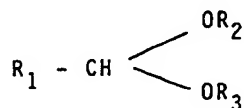
㉔ Erfinder:

Meister, Jürgen, Dipl.-Chem. Dr., 4053 Jüchen, DE;
Preßler, Manfred, 4156 Willich, DE; Menzel, Horst,
Dipl.-Chem. Dr., 4134 Rheinberg, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤A Autohydrophobierungsmittel

Lagerstabile, die Umwelt nicht belastende Autohydrophobierungsmittel enthalten Acetale der allgemeinen Formel



In der R_1 einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 3 bis 10 C-Atomen und R_2 sowie R_3 gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 3 bis 10 C-Atomen mit der Maßgabe bedeuten, daß die Gesamtsumme der Kohlenstoffatome 18 bis 24 beträgt.

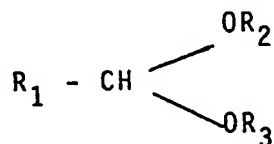
DE 3427726 A1

ROTGERSWERKE Aktiengesellschaft, 6000 Frankfurt/M. 11

Pat-914-R

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Kohlenwasserstofffreie Autohydrophobierungsmittel,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß sie
Acetale der Formel



enthalten, in der R_1 einen Alkyl- oder Alkenylrest
mit 3 bis 10 C-Atomen und R_2 sowie R_3 gleiche oder
verschiedene Alkylreste mit 3 bis 10 C-Atomen mit
der Maßgabe bedeuten, daß die Gesamtsumme der Kohlen-
stoffatome 18 bis 24 beträgt.

2. Autohydrophobierungsmittel nach Anspruch 1, bestehend
aus

- 10 - 60 Gew.-% kationischem Tensid
- 0,5 - 10 Gew.-% Emulgator
- 10 - 40 Gew.-% Acetal
- 10 - 40 Gew.-% Lösungsmittel.

ROTGERSWERKE Aktiengesellschaft, 6000 Frankfurt/M. 11

Pat-914-R

P a t e n t a n m e l d u n g

Autohydrophobierungsmittel

Die Erfindung betrifft neue Autohydrophobierungsmittel. Derartige flüssige Mittel werden in Autowaschanlagen in geringen Mengen dem Wasser des letzten Spülvorgangs zugesetzt, und sie bewirken, daß der Wasserfilm auf der Lackoberfläche reißt und das Wasser leicht und möglichst vollständig abtropft.

Übliche Autohydrophobierungsmittel enthalten kationische Tenside, meist quaternäre Ammoniumverbindungen sowie bis zu 10 % Kohlenwasserstoffe wie z.B. Petroleum. Die Verwendung von Kohlenwasserstoffen aber ist nicht unumstritten. Einerseits wird gerade durch Kohlenwasserstoffe ein besonders günstiger Aufreißeffekt erzielt, andererseits aber soll das Abwasser der Autowaschanlagen möglichst frei von umweltbe-

1 lastenden Kohlenwasserstoffen sein. Zudem sind die
kohlenwasserstoffhaltigen Autohydrophobierungsmittel
trotz Verwendung von Emulgatoren oft nicht ausreichend
lagerstabil.

5 Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, Rezepturen
für kohlenwasserstofffreie Autohydrophobierungsmittel
zu entwickeln.

10 Die Wirkung der üblicherweise angesetzten quaternären
Ammoniumverbindungen allein ist zu schwach. Es wurde
daher in DE-OS 28 06 980 vorgeschlagen, eine Kombination
aus einer modifizierten quaternären Ammoniumver-
bindung, die Alkenylreste enthält, die dem natürlichen
Talgfett entsprechen und einem Alkanol oder Alkenol
15 mit 8 bis 20 C-Atomen einzusetzen. Eigene Versuche
zeigten jedoch, daß entsprechende kohlenwasserstoff-
freie Autohydrophobierungsmittel in ihrer Aufreiß-Wirkung
nicht zufriedenstellend sind.

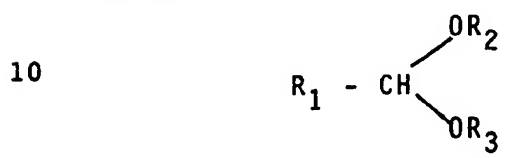
20 Dies gilt insbesondere für Waschstraßen, in denen das
Kraftfahrzeug mit Bandgeschwindigkeiten von 6 - 10 m/min
durch die Anlage gezogen wird. Je nach Baulich-
keit stehen der Sprühbogen, mit dem das Hydrophobie-
rungsmittel auf das Fahrzeug aufgebracht wird, und das
25 Gebläse lediglich 2 bis 2,50 m entfernt, so daß für
das Aufbrechen des Wasserfilms nur 15 bis 20 s Zeit
zur Verfügung stehen.

30 Es war daher Aufgabe der Erfindung, kohlenwasserstoff-
freie, lagerstabile Autohydrophobierungsmittel zu ent-
wickeln, die in ihrer Aufreißwirkung den kohlenwasserstoff-

1 haltigen entsprechen und die nicht zu einer Umwelt-
belastung führen.

Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch Bereitstellung
5 der Autohydrophobierungsmittel gemäß der Ansprüche.

Es wurde gefunden, daß bei Einsatz von Acetalen der
Formel



in der R_1 einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 3 bis 10
15 C-Atomen und R_2 sowie R_3 gleiche oder verschiedene
Alkylreste mit 3 bis 10 C-Atomen mit der Maßgabe be-
deuten, daß die Gesamtsumme der Kohlenstoffatome 18
bis 24 beträgt, anstelle von Kohlenwasserstoffen
in Autohydrophobierungsmitteln mit sonst üblicher
20 Zusammensetzung ein Aufreißeffekt erzielt wird, der
dem der kohlenwasserstoffhaltigen Autohydrophobierungs-
mittel mindestens gleichkommt.

Die genannten Acetale führen nicht zu einer Umwelt-
25 belastung.

Die erfindungsgemäßen Autohydrophobierungsmittel sind
lagerstabil. Auch nach mehrmonatiger Lagerung der
Mittel wird keine Phasentrennung beobachtet. Dies ist
30 insofern überraschend, als aus DE-OS 25 40 873 bekannt
ist, daß die Acetale als schaumdämpfende Mittel in
Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden und der

1 Fachmann daher besonders bei den in Autohydrophobierungs-
 mitteln angewandten hohen Konzentrationen der Acetale
 eine demulgierende Wirkung und damit eine geringere
 Lagerstabilität der mit ihnen hergestellten Auto-
 5 hydrophobierungsmittel erwarten würde.

Des weiteren werden auch in den vorbekannten An-
 wendungsgebieten die Acetale mit kationischen Tensiden
 kombiniert und dürfen dabei die Benetzbarkeit des
 10 Wassers nicht beeinträchtigen. Umso Überraschender ist
 es, daß die gleichen Verbindungen in den erfindungs-
 gemäßen Mitteln eine starke Hydrophobierung der
 Lackoberflächen von Kraftfahrzeugen und damit das gute
 Aufreißen und Abperlen des Wassers bewirken.

15 Die erfindungsgemäß verwendeten Acetale können in an
 sich bekannter Weise durch Umsetzung von Aldehyden
 (mit 4 bis 11 C-Atomen) mit Alkoholen hergestellt
 werden.

20 Im einzelnen kommen als Aldehyde z.B. n- und i-Buta-
 nal, n- und i-Pentanal, n- und i-Hexanal, Hepta-
 nale, Octanale, Nonanale und Decanale sowie die
 entsprechenden in α -Stellung ungesättigten Alkenale
 25 in Betracht. Besonders bevorzugt sind in α -Stellung
 verzweigte, vornehmlich methyl- oder ethyl-verzweigte
 gesättigte oder ungesättigte Aldehyde. Von diesen
 seien beispielsweise Isobutanal, 2-Ethylpentanal,
 2-Ethylhexanal, 2-Ethylheptanal, 2-Ethylloctanal,
 30 2-Methylpenten-(1)-al und 2-Ethylhexen-1-al genannt.

Als Reaktionspartner einsetzbare Alkohole sind aliphatische gesättigte Alkohole mit 3 bis 10 C-Atomen, und zwar beispielsweise Butanole, Isobutanole, Hexanole, Heptanole, Octanole, wobei vorzugsweise verzweigte Alkohole in Betracht kommen. Besonders wichtig sind verzweigte, wie Isobutanol, 2-Ethylhexanol, 2-Ethylheptanol, 2-Ethylloctanol und 2-Methylpentanol. Die Komponenten können auch vermischt eingesetzt werden, man erhält dann Acetalgemische, die ebensogut wirken.

Alkohol- und Aldehydkomponente werden so ausgewählt, daß sich eine Kohlenstoffsumme von 18 bis 24 im fertigen Acetal ergibt, da dieser Bereich eine optimale Trockenwirkung ergibt und weil außerdem die Acetale in diesem Bereich bereits geruchlos sind, aber noch eine flüssige Konsistenz aufweisen.

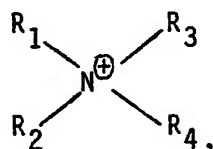
Diese Acetale werden in Mengen von 10 bis 40 Gew.-% mit 10 bis 60 Gew.-% kationischem Tensid, 0,5 bis 10 Gew.% Emulgator und 10 bis 40 Gew.-% eines Lösungsmittels vermischt. Die so hergestellten Autohydrophobierungsmittel werden bei Gebrauch entweder über eine Vorverdünnung mit Lösungsmittel und Wasser und darauf folgende Endverdünnung oder durch direkte Zugabe von Wasser etwa 150 bis 1500-fach verdünnt.

Das so mit Autohydrophobierungsmittel versehene Wasser wird beim letzten Spülvorgang auf die Fahrzeugoberfläche aufgebracht. Danach reißt sofort der Wasserfilm auf der Lackoberfläche auf und das Wasser perlt ab.

Es ist ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Autohydrophobierungsmittel, daß lagerstabile wasserfreie Konzentrate mit hoher Konzentration der kationischen Tenside hergestellt werden können.

Als kationisches Tensid, Emulgator oder Lösungsmittel eignen sich alle Produkte, die in bislang gebräuchlichen Autohydrophobierungsmitteln eingesetzt werden.

Bevorzugte Beispiele für verwendete kationische Tenside sind Imidazolinderivate und/oder quaternäre Ammoniumverbindungen des Typs



wobei R_1 und R_2 $C_8 - C_{20}$ Alkyl oder Alkenyl,
 R_3 und R_4 $C_1 - C_4$ bedeutet.

Bevorzugt ist der Alkenylrest (R_1 und R_2), der dem natürlichen Talgfett entspricht bzw. der Stearylrest.

Als R_3 und R_4 sind Methylgruppen bevorzugt.

Als Anionen kommen Chlorid, Bromid, Jodid, Phosphat, Acetat oder Methosulfat in Frage.

Emulgatoren für das wasserunlösliche Alkylacetal sind Fettaminalkoxylate oder aromatische Alkoxylate. Des weiteren können diese Mischungen Wasser und/oder niedere Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen enthalten.

Beispiele:

Beispiel 1

Es wird ein Autohydrophobierungsmittel folgender Zusammensetzung hergestellt:

- 36 Gew.-% Ditalgalkyldimethylammoniumchlorid
 12 Gew.-% 2-Heptadecyl-4,5-dehydro-1-H-imidazol-1-ethanamin-acetat
 8 Gew.-% Oleylaminethoxylat (2 Mol EO)
 28 Gew.-% $R_1\text{-CH-(O-R}_2)_2$ wobei R_1 = Isopropyl
 $R_2 = \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}} - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3$
 16 Gew.-% Isopropanol

Dieses Konzentrat wird bei Raumtemperatur 3 Monate lang gelagert. Es werden keine Entmischungerscheinungen beobachtet.

100 Gewichtsteile des wasserfreien Autohydrophobierungsmittels werden mit 300 ml Wasser vermischt. Die so erhaltene stabile Emulsion wird mit Wasser 500-fach verdünnt und diese Verdünnung als Nachspülwasser in einer Autowaschanlage auf ein zuvor gereinigtes Fahrzeug aufgesprüht. Das Mittel führt zu einem Aufriß des Wasserfilms innerhalb von 15 s. Das Fahrzeug wird in üblicher Weise trockengeblasen. Danach ist der Lack trocken, glänzend und fleckenfrei.

Vergleichsbeispiel 1

Es wird ein Autohydrophobierungsmittel der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

- 9 Gew.-Teile Ditalgalkyldimethylammoniumchlorid
- 3 Gew.-Teile 2-Heptadecyl-4,5-dehydro-1-H-imidazol-1-ethanamin-acetat
- 2 Gew.-Teile Oleylaminethoxylat (2 Mol EO)
- 4 Gew.-Teile Isopropanol
- 75 Gew.-Teile Wasser

(Die Mischung entspricht der Emulsion aus Beispiel 1 ohne das Acetal).

Analog Beispiel 1 wird das Mittel mit Wasser 500-fach verdünnt und diese Verdünnung als Nachspülwasser in einer Autowaschanlage auf ein zuvor gereinigtes Fahrzeug aufgesprüht.

Nach 20 s wird kein nennenswerter Aufriß des Wasserfilms beobachtet.

Vergleichsbeispiel 2

Es wird ein Autohydrophobierungsmittel der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

- 9,0 Gew.-Teile Ditalgalkyldimethylammoniumchlorid
- 3,9 Gew.-Teile Isopropanol
- 38,6 Gew.-Teile Butylglykol
- 4,5 Gew.-Teile Oleylalkohol (Jodzahl 70 - 85)
- 44,0 Gew.-Teile Wasser

Analog Beispiel 1 wird das Mittel mit Wasser 500-fach verdünnt und diese Verdünnung als Nachspülwasser in einer Autowaschanlage auf ein zuvor gereinigtes Fahrzeug aufgesprüht.

Nach 20 s wird kein nennenswerter Aufriß des Wasserfilms beobachtet.

Vergleichsbeispiel 3

Es wird ein Autohydrophobierungsmittel der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

- 9,0 Gew.-Teile Ditalgalkyldimethylammoniumchlorid
- 3,0 Gew.-Teile 2-Heptadecyl-4,5-dehydro-1-H-imidazol-1-ethanamin-acetat
- 10,0 Gew.-Teile Oleylaminethoxylat (2 Mol EO)
- 2,0 Gew.-Teile Essigsäure *
- 10 Gew.-Teile Isopropanol
- 10 Gew.-Teile Butylglykol
- 7 Gew.-Teile Oleylalkohol (Jodzahl 70 - 85)
- 35 Gew.-Teile Wasser

* Der Zusatz von Essigsäure ist notwendig, da die Mischung ohne Essigsäure keine homogene Lösung ergibt.

Analog Beispiel 1 wird das Mittel mit Wasser 500-fach verdünnt und diese Verdünnung als Nachspülwasser in einer Autowaschanlage auf ein zuvor gereinigtes Fahrzeug aufgesprüht.

Nach 20 s wird kein nennenswerter Aufriß des Wasserfilms beobachtet.